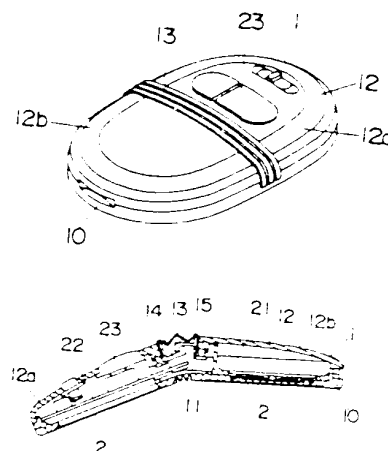


54) LOW FREQUENCY CURER  
 (11) 3-295567 (A) (43) 26.12.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-8747 (22) 13.4.1990  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD. (72) HARUHIKO NARUSE  
 (51) Int. Cl. A61N1 32, A61N1 01

**PURPOSE:** To constitute the curer so that not only there is no unpleasant stimulation sense but also it can be used without a sense of incompatibility by providing a pair of electrode faces on one face of the curer, and also, making an angle made by each electrode face variable.

**CONSTITUTION:** In a curer main body 1 which is provided with a pair of electrode plates 2, 2 and combined with a conductor, the middle part to which each electrode plate 2, 2 in its base 10 is attached becomes a freely bendable hinge part 11 since it has plural lines of thin parts, and also, a cover 12 is formed by two members 12a, 12b in accordance with the hinge part 11, and also, the middle part is connected by a bellows-like connecting member 13 having flexibility, and an angle made by each of a pair of electrode plates 2, 2 is varied. Also, from one member 12a, and the other member 12b, a stopper 14, and an engaging piece 15 are provided projectingly, respectively, and they are engaged, when the curer main body 1 is bent, and cannot be bent exceeding a prescribed angle.

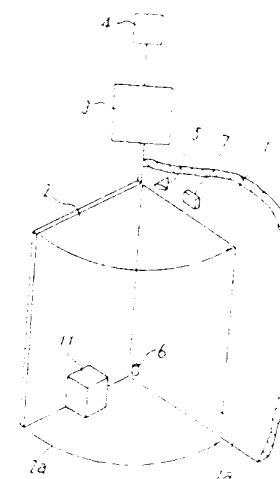


#### 54) FIREPROOF DOOR DEVICE

(11) 3-295568 (A) (43) 26.12.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-98800 (22) 13.4.1990  
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP. (72) SHIZUO INOUE  
 (51) Int. Cl. A62C2 06, G01V9 04, G08B17 00

**PURPOSE:** To prevent the increase of damage caused by a fire by providing a communication means for informing a fact that an object is left behind in an operating area of a fireproof door, when an object detector detects the object, and a man detector does not detect a man.

**CONSTITUTION:** In the case an approaching person brings an object 11, and leaves after placing it in an operating area 2a of a fireproof door 2, even if the person cannot be detected, an object detector 6 detects continuously the object 11 which is left behind. Accordingly, when the person goes away from the fireproof door 2 in a state that the object 11 is left behind, a man detector 5 cannot detect the person, and when a relay is reset and an actuating circuit of a communication device 7 is closed, the communication device 7 is actuated, and the person who goes away is called in a voice, for instance, such as "do not place a thing in front of the fireproof door". When the object 11 is removed from the inside of the operating area 2a of the fireproof door 2 by becoming aware of the communication in a voice, the communication from the communication device 7 stops. When a fire is generated, a smoke sensor 4 senses smoke and an opening closing device 3 closes the fireproof door 2.

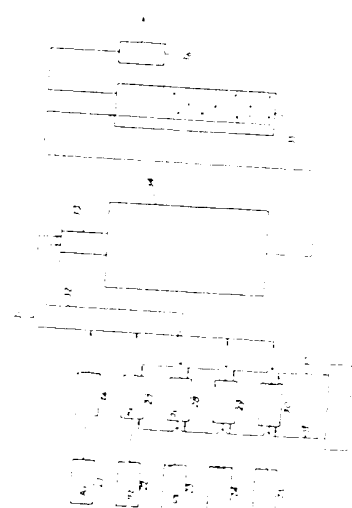


#### 54) PLASMA DECOMPOSITION PROCESSING METHOD FOR HALOGENATED ORGANIC COMPOUND

(11) 3-295570 (A) (43) 26.12.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-96248 (22) 13.4.1990  
 (71) NIPPON STEEL CORP. (72) JUN TAKEUCHI  
 (51) Int. Cl. A62D3 00, C09K3 00

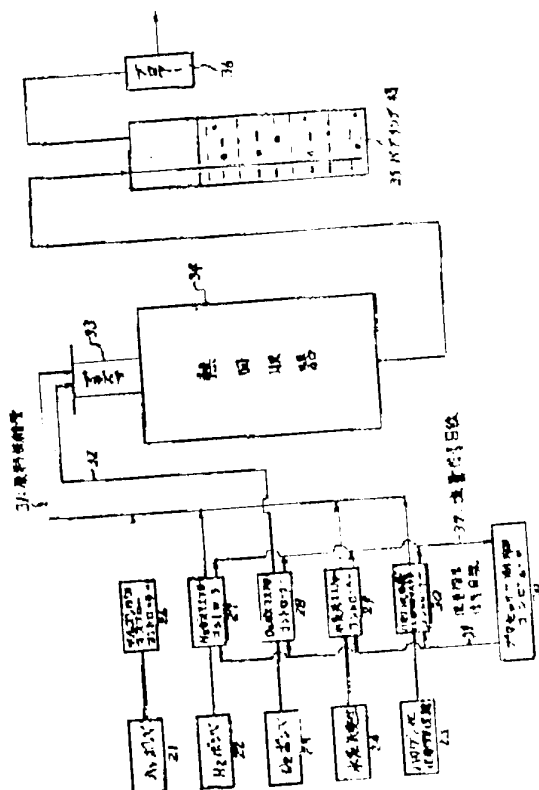
**PURPOSE:** To prevent the generation of molecular halogen by executing the plasma decomposition processing by controlling a raw material supply device so that a ratio of carbon, oxygen, chlorine, fluorine, bromine and hydrogen atoms in a raw material supplied in a unit time satisfies two conditional expression.

**CONSTITUTION:** By flow controllers 26, 30, argon gas, hydrogen gas, oxygen gas, aqueous vapor, and halogenated organic compound vapor are supplied so that a condition 1 and a condition 2 are satisfied by a computer 33 through pipings 31, 32,  $2X_C + X_O$  (condition 1) and  $2(X_C + 2K) + X_O + D + X_{Br} + X_{Cl}$  (condition 2), and in this regard, X denotes the respective mol numbers in a raw material supplied per unit time. In a plasma torch 33, the raw material is decomposed like an atom and a part thereof forms plasma by being ionized, exhausted gas is subjected to heat recovery by a heat recovery device 34 and allowed to pass through a bubbling tank 35 and halogen hydride of hydrochloric acid, fluoric acid, bromic acid, etc., is eliminated.



\*\* Results [Patent] \*\* Format(F801) 25 Jan 2001  
 Application no date: 1991.04.12 11:13  
 Date of request for examination: 1991.04.12 11:13  
 Public disclosure no date: 1991.04.12 11:13  
 Examined publication no date (old law): 1991.04.12 11:13  
 Registration no date: 1991.04.12 11:13  
 Examined publication date (present law): 1991.04.12 11:13  
 Application no: 1991.04.12 11:13  
 Application no date: 1991.04.12 11:13  
 Applicant: NIPPON STEEL CORP  
 Inventor: TAKEUCHI JUN, NAKAMURA MATAHARA, KAWAHARA KENJI  
 Date: 1991.04.12 11:13  
 IPC class: B01J 19/08  
 IPC class: A62D 3/00  
 IPC class: classification: 289,139  
 Keyword: R004  
 Title of invention: PLASMA DECOMPOSITION METHOD OF HALOGENATED ORGANIC COMPOUND

ABSTRACT:  
 PURPOSE: To prevent the generation of harmful halogen by executing the plasma decomposition processing by controlling a raw material supply device so that a ratio of carbon, oxygen, chlorine, fluorine, bromine and hydrogen atoms in a raw material supplied in a unit time satisfies two conditional expressions.  
 CONSTITUTION: By flow controllers 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-295570

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月26日

A 62 D 3/00  
C 09 K 3/00

S 6730-2E  
6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理方法

⑯ 特 願 平2-96248

⑰ 出 願 平2(1990)4月13日

⑱ 発 明 者 竹 内 順 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内  
⑲ 発 明 者 中 村 正 和 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内  
⑲ 発 明 者 小 林 淳 志 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内  
⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
㉑ 代 理 人 弁理士 吉 島 章

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 単一種のハロゲン化有機化合物と添加物をプラズマ中に供給し分解処理する方法に於て、単位時間に供給する原料中の炭素、酸素、塩素、弗素、臭素及び水素原子の比率が以下の二つの条件式を満たすように原料供給装置を制御してハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理を行い、同時にプラズマの尾炎部から下流部に熱回収装置を設置し熱回収を行なうことを特徴とするハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理方法。

$$2X_C < X_O \quad (\text{条件1})$$

$$2(X_O - 2X_C) + X_{Cl} + X_F + X_{Br} < X_H \quad (\text{条件2})$$

ここで、 $X_C$ は単位時間当りに供給する原料中の炭素原子のモル数。

$X_O$ は単位時間当りに供給する原料中の酸素原子のモル数。

$X_{Cl}$ は単位時間当りに供給する原料中の塩素原

子のモル数。

$X_F$ は単位時間当りに供給する原料中の弗素原子のモル数。

$X_{Br}$ は単位時間当りに供給する原料中の臭素原子のモル数。

$X_H$ は単位時間当りに供給する原料中の水素原子のモル数。

(2) ハロゲン化有機化合物と添加物をプラズマ中に供給し分解処理する方法に於て、プラズマ分解処理後のガスをサンプリングし、サンプリングしたガス中にガス状のハロゲン化有機化合物が検出されるときには原料に含まれる酸素の割合を増加し、かつサンプリングしたガス中に分子状ハロゲンガスが検出されるときには原料中に含まれる水素の割合を増加してハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理を行い、同時にプラズマの尾炎部から下流部に熱回収装置を設置し熱回収を行なうことを特徴とするハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化有機化合物をプラズマによって分解処理する方法に関する。

(従来の技術)

ハロゲン化有機化合物の大気中への放出は成層圏のオゾン層の破壊の要因であると言われている。(M. J. Molina and F. S. Rowland, Nature 249, pp. 810~812) オゾン層の破壊は太陽光の紫外線の吸収を減少させるため地上での環境が大きく変化すると思われる。従って、ハロゲン化有機化合物の放散量を削減するためハロゲン化有機化合物代替物の開発、ハロゲン化有機化合物の回収再利用、ハロゲン化有機化合物の分解固定化についての研究開発が行なわれている。現在すでに市中に存在するハロゲン化有機化合物や今後生産されるハロゲン化有機化合物の放散を防ぐためにはハロゲン化有機化合物を分解し固定化する必要がある。

ハロゲン化有機化合物の分解固定化には高温のプラズマでハロゲン化有機化合物を分解処理する

高温法と常温で試薬を用いて分解処理する低温法とがある。低温法では大量の試薬が必要とされ処理速度も遅いため巨大な装置が必要とされるためコストが高い。

一方高温法では高エネルギー密度のプラズマを用いることにより高い処理速度が期待できる。若林氏(T. Wakabayashi, Proc. 8th Int. Sympo. Plasma chem., pp. L111(1989))らが用いた方法を第5図で説明する。フローコントローラー(1)によりアルゴンガスと、フローコントローラー(2)により水素ガスまたは酸素ガスと、フローコントローラー(3)で供給されるアルゴンキャリアガスとともに水蒸気蒸発器(5)により蒸発させた水蒸気と、フローコントローラー(4)で供給されるアルゴンガスとともにハロゲン化有機化合物蒸発器(6)により蒸発させたハロゲン化有機化合物とを混合した原料を流量計(7)を通し高周波プラズマトーチ(8)に供給する。プラズマトーチではこれらの原料は原子状に分解し一部は電離することによりプラズマを形成する。プラズマを冷却器(9)によ

り冷却した後集塵機(10)ですす状の生成物を回収する。集塵後のガスを水酸化ナトリウム水溶液を含むバブリング槽(11)および生石灰を充填した吸着塔(12)に通すことにより塩酸などのハロゲン水素化合物を除去する。バブリング槽や吸着塔での圧力を補うためブローア(13)で排気を行なう。

プラズマを用いる方法は反応器の体積が小さいにも関わらず処理速度が大きいため設備消却の負担が小さい方法である。しかし、プラズマを発生させるために電力を多量に必要とする。したがって、用いられたエネルギーを回収することによりエネルギー効率を向上することが望まれている。

さらにはプラズマ中で一旦原子状に分解した塩素、弗素や臭素がプラズマ尾炎部または下流部で炭素と再結合することにより再度ハロゲン化有機化合物が生成することを防がなければならない。しかし第5図で示される方法では以下の二つの問題によりハロゲン化有機化合物の再生成を防げない。第一に装置上の制約により水素及び酸素を同時に供給できない上、水蒸気とともに水素または

酸素を同時に供給していないこと。第二に、水蒸気及びハロゲン化有機化合物の供給速度は厳密に制御されていないこと。このためプラズマで一度原子状に解離しても再度ガス状のハロゲン化有機化合物やすす状の重合体が生成することがある。そのため集塵機(10)が必要とされている。このような場合本分解プロセスの本来の目的が達成されないばかりでなく集塵機(10)より上流部に熱回収装置を設置してもすす状の生成物のため熱回収装置の安定な運転は困難である。

ハロゲン化有機化合物がプラズマ尾炎部または下流部で生成することを防ぐために、プラズマ尾炎部に大量の水を吹き込み原子状の塩素、弗素や臭素を水中に固定する方法が考えられる。しかし、この方法では排熱の回収は全く期待できない。すなわちプラズマの発生・維持に用いる電力を低エネルギー密度の熱という形で捨てることになる。

本プロセスではバブリング槽において効率よく排ガスを処理することが望まれる。このためには処理すべき塩素、弗素及び臭素原子は水への溶解

度の限界が小さい分子状ハロゲンガスではなく例えば塩化水素、弗化水素や臭化水素などの順水性の分子として存在することが望まれる。もし分子状のハロゲンガスが生成する場合には、バブリング槽内の水を頻繁に取り替える必要があるが、第5図に示されるように吸収塔(12)が必要とされる。(発明が解決しようとする課題)

本発明はかかる現状に鑑み、プラズマ処理後のガスを急冷せずかつハロゲン化有機化合物の再結合を防止しながら高濃度の排ガスを熱回収装置に導き、熱回収装置の効率を低下させないために熱回収装置にすす状の付着物の付着を防止し、プラズマ分解プロセスに於て安定に熱回収を行なうことを目的とする。

さらに本発明は分子状ハロゲンの生成を防止し塩化水素、弗化水素や臭化水素などの順水性の分子として生成させバブリング槽にて効率的に除去することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の目的を達成するべく種々実験、検討を重ねた結果、本発明に至った。

すなわち、第一にハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理プロセスに於て熱回収装置を設置し熱回収効率を測定することによりすす状の付着物が熱回収装置壁に付着する際には熱回収効率が低下することを見出した。またこのすす状の付着物はハロゲン化有機化合物の重合体であった。

さらにプラズマ中で原子状に分解した原料が冷却過程でガス状のハロゲン化有機化合物重合体に再結合した場合は、その一部はすす状のハロゲン化有機化合物重合体になることが見出された。すなわちすす状のハロゲン化有機化合物重合体が生成するときには排ガス中にはたとえばCF<sub>4</sub>などのガス状ハロゲン化有機化合物が生成している。したがって、すす状のハロゲン化有機化合物重合体の生成はガス状のハロゲン化有機化合物の生成を検出することでモニターが出来ることを見出した。

排ガスを質量分析する装置を用いて、排ガス中にガス状のハロゲン化有機化合物が生成しない原料組成を見出した。これは同時にすす状のハロゲ

ン化有機化合物重合体が生成しない条件でもある。これが条件1である。

同様に原料組成と分子状ハロゲンの生成との関係を調査し例えばC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などの分子状ハロゲンが生成しない条件を見出した。すなわち、これが条件2である。

第一の発明は上記の知見に基づいてなされたもので、つまり本発明は、単一種のハロゲン化有機化合物と添加物をプラズマ中に供給し分解処理する方法に於て、単位時間に供給する原料中の炭素、酸素、塩素、弗素、臭素及び水素原子の比率が以下の二つの条件式を満たすように原料供給装置を制御してハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理を行い、同時にプラズマの尾流部から下流部に熱回収装置を設置し熱回収を行なうことを特徴とするハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理方法である。

$$2X_C < X_O \quad (\text{条件1})$$

$$2(X_O - 2X_C) + X_{Cl} + X_F + X_{Br} < X_H \quad (\text{条件2})$$

ここで、X<sub>C</sub>は単位時間当りに供給する原料中の

炭素原子のモル数。

X<sub>O</sub>は単位時間当りに供給する原料中の酸素原子のモル数。

X<sub>Cl</sub>は単位時間当りに供給する原料中の塩素原子のモル数。

X<sub>F</sub>は単位時間当りに供給する原料中の弗素原子のモル数。

X<sub>Br</sub>は単位時間当りに供給する原料中の臭素原子のモル数。

X<sub>H</sub>は単位時間当りに供給する原料中の水素原子のモル数。

ここでハロゲン化有機化合物とはCCl<sub>4</sub>F(フロン11)、CCl<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(フロン12)、C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>(フロン113)、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(フロン114)、C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>(フロン115)などの俗称フロンと呼ばれる化合物、CF<sub>3</sub>BrCl<sub>2</sub>(ハロン1211)、CF<sub>3</sub>Br(ハロン1301)、CF<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(ハロン2402)などの俗称ハロンと呼ばれる化合物を含む。さらには揮発性の有機化合物であるC<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>ClH<sub>3</sub>、CCl<sub>3</sub>H<sub>3</sub>、trans-1,2-C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、cis-1,2-C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>なども

含む。さらには1,1,2- $C_2Cl_3H$ 、1,1- $C_2Cl_2H$ などの有機化合物なども含む。これに加えこれらの重合体で通称テフロンと呼ばれるものなどの数倍5 $\mu$ m前後の粉末をも含む。また本発明で用いる添加物とは水または水蒸気、酸素、及び酸素である。処理すべきハロゲン化有機化合物と添加物とを懸拌して原料と呼ぶ。

さらに、ハロゲン化有機化合物分解プロセスにおいて被分解物として単一種のハロゲン化有機化合物でなく例えば $CCl_3F$ と $CHCl_3$ との混合物などの混合物を分解することにより第二の発明に到った。すなわち第一の発明は被処理物の組成が既知であるときに有効であるが被処理物の組成が未知の場合あらかじめ原料の供給比率を決めることはできない。

しかし、第一の発明にいたる上で条件1が満たされていないときには排ガス中にはたとえば $CF_4$ などのハロゲン化有機化合物が含まれており、条件2が満たされていないときにはたとえば $Cl_2$ などの分子状ハロゲンが含まれていることが発見さ

れていた。そこで排ガスを質量分析しフィードバックする事であらかじめ原料の組成が未知であろうとも条件1及び条件2を満たすように原料供給速度を制御できることを発見した。

第二の発明は上記の知見に基づいてなされたものでつまり本発明は、ハロゲン化有機化合物と添加物をプラズマ中に供給し分解処理する方法に於て、プラズマ分解処理後のガスをサンプリングし、サンプリングしたガス中にガス状のハロゲン化有機化合物が検出されるときには原料に含まれる酸素の割合を増加し、かつサンプリングしたガス中に分子状ハロゲンガスが検出されるときには原料中に含まれる酸素の割合を増加してハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理を行い、同時にプラズマの尾炎部から下流部に熱回収装置を設置し熱回収を行なうことを特徴とするハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理方法である。

#### (作用)

以下に詳細に本発明を説明する。

第1の発明で用いた装置を第1図に示す。フロ

ーコントローラー(26)によりアルゴンポンベ(21)からのアルゴンガスと、フローコントローラー(27)により酸素ポンベ(22)からの酸素ガスと、フローコントローラー(28)により酸素ポンベからの酸素ガスと、フローコントローラー(29)により水蒸気系発器(24)から蒸発させた水蒸気と、フローコントローラー(30)によりハロゲン化有機化合物供給装置(25)から供給されるハロゲン化有機化合物蒸気とを配管(31、32)に供給する。酸素と酸素を同時に用いるときには、安全のため配管を2系統以上準備しプラズマトーチ(32)までは酸素と酸素とを分離して供給することが望ましい。また第5図と異なり水蒸気及びハロゲン化有機化合物に対して独立のフローコントローラーを用い、これらの流量は独立に制御される。これを自動制御するためには単にフローコントローラーとしてマスフローコントローラーを用いればよいが、例えば水蒸気系発器(24)で発生する水蒸気の量が安定しない場合がある。したがって、フローコントローラーでの流量を示す信号を回線(37)でコンピュー

タ(38)に接続しコンピュータで条件1及び条件2が満たされるようにフローコントローラーに対し支持信号を回線(39)を通して指示することが望ましい。

プラズマトーチ(33)では原料は原子状に分解し一部は電離することによりプラズマを形成する。プラズマトーチから排出されたガスを熱回収装置(34)により熱回収しバブリング槽(35)に通すことにより塩酸、弗酸や臭素酸などのハロゲン水素化合物を除去する。バブリング槽での圧損を補うためフロアー(36)で排気を行なう。

本発明で処理するハロゲン化有機化合物とは $CCl_3F$ (フロン11)、 $CCl_2F_2$ (フロン12)、 $C_2Cl_3F$ (フロン113)、 $C_2Cl_2F_2$ (フロン114)、 $C_2ClF_3$ (フロン115)などの俗称フロンと呼ばれる化合物、 $CF_3BrCl$ (ハロン1211)、 $CF_3Br$ (ハロン1301)、 $CF_3Br_2$ (ハロン2402)などの俗称ハロンと呼ばれる化合物を含む。さらには揮発性の有機化合物である $C_2Cl_2H$ 、 $C_2Cl_3$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2Cl_2H_2$ 、 $C_2Cl_3H$ 、 $C_2Cl_3H_2$ 、 $CCl_3H$ 、 $trans-1,2-C_2Cl_2H_2$ 、 $cis-1,2-$

$C_2Cl_2H_2$ 、 $C_2Cl_2H_2$ なども含む。さらには1,1,2- $C_2Cl_2H_3$ 、1,1- $C_2Cl_2H_2$ などの有機化合物なども含む。これに加えこれらの重合体で通称テフロンと呼ばれるものなどの粒径5 $\mu$ m前後の粉末をも含む。

ここで、供給速度管理の観点から分解すべきハロゲン化有機化合物は2種類に分類できる。第一は単位重量中に含まれる炭素原子の数の4倍と、単位重量中に含まれる塩素、弗素及び臭素などのハロゲン原子の総量とが等しい場合である(以下第一の場合と呼ぶ)。第二は単位重量中に含まれる炭素原子の数の4倍が、単位重量中に含まれる塩素、弗素、臭素などのハロゲン原子の総量よりも多い場合である(以下第二の場合と呼ぶ)。

重合体をプラズマ分解する際の装置の概略図を第2図に示す。この場合、第1図に示されるハロゲン化有機化合物供給装置(25)及びそのフローコントローラー(30)の代わりに、粉末を搬送するガスのフローコントローラー(40)を有し、粉末供給器(41)から配管(42)を通してプラズマトーチ(33)に重合体粉末を供給する。この際粉末供給器(41)

は供給速度が制御できるものでなければならない。粉末の供給速度はコンピュータ(38)と信号回路(37、39)を通して制御されることが望ましい。

本発明で用いる添加物とは水または水蒸気、水素、及び酸素である。ハロゲン化有機化合物が第一の場合には添加物としてこれらの中から水素を含む二以上を用いなければならない。第二の場合には添加物として酸素のみ及び水素のみを選択することはできないが、水または水蒸気のみを選択できる。さらに、第二の場合には、もし水または水蒸気のみを用いれば、条件2は任意の供給速度で満たされるため条件1のみの制御でよい。

本発明で用いるプラズマは熱プラズマであることが好ましい。なぜならコールドプラズマでは供給したハロゲン化有機化合物が原子状に解離しないためである。

プラズマを発生させるガスとしてはアルゴンが通常用いられるが本プロセスでは酸素、水素、及び水蒸気(または水)を大量に用いることが望ましい。なぜならば、条件1及び条件2で示される

ようにこれらを大量に用いればハロゲン化有機化合物が大量に処理できるからである。したがって、可能ならばアルゴンを用いず水蒸気(または水)のみ、水蒸気と水素、水蒸気と酸素、または水素と酸素でプラズマを発生することが最も望ましい。

プラズマの尾炎部から下流部とは熱回収装置がプラズマにより損傷しない程度の下流部を指す。熱回収装置の材質は耐酸性に優れているものが望ましい。

バブリング槽(35)内に塩基性水溶液は塩基性である必要がある。すなわち、水酸イオン( $OH^-$ )をなるべく多く含むことが望ましい。さらに陽イオンとしてはナトリウムイオン( $Na^+$ )などが可能であるが、カルシウムイオン( $Ca^{2+}$ )を含むことが望ましい。なぜならばガスから吸収した弗素を $CaF_2$ として回収するためである。熱回収しても熱によりバブリング槽中の水位が低下する場合があるので、フロートを用いて水位を一定に保つように水を自動供給することが望ましい。またバブリング槽中ではつねに塩酸、弗酸や臭素酸を吸収するた

め水溶液中の水酸イオンが減り、水素イオンが増加する。したがって水酸イオン濃度を一定に保つため水溶液のpHを測定しつつ水酸イオン濃度が低下したら自動的に塩基性物質を投入することが望ましい。

またバブリング槽内の沈泥物を除去する装置としてはフィルターを有する循環器を用いる方法などが可能である。除去装置としては1つを断続的に用いることも可能であるが、複数の除去装置を交互に用いフィルターで水溶液から除去した沈泥物を交互に取り除くことが望ましい。

第二の発明で用いる装置を第3図に示す。本装置では分解処理後の排ガスの一部をサンプリング管(43)により質量分析器(44)に導き、質量分析器の信号を回路(45)を通してコンピュータ(38)におくる。コンピュータではガス状のハロゲン化有機化合物及び分子状のハロゲンガスがあるかを判断する。

ここで、もしハロゲン化有機化合物が検出されるときには条件1が満たされていないので、条件

1の右辺( $X_0$ )を増加させるか条件1の左辺( $X_c$ )を減少させる。すなわち、原料に含まれる酸素の割合を増加するとは、信号回路(39)を通して、酸素のフローコントローラー(28)に信号を与え酸素の供給速度を増加させるか、水蒸気のフローコントローラー(29)に信号を与え水蒸気の供給速度を増加させるか、ハロゲン化有機化合物のフローコントローラー(30)に信号を与えハロゲン化有機化合物の供給速度を減少させることである。

条件1の判定基準に用いられるガス状ハロゲン化有機化合物とは、 $CCl_4$ 、 $CCl_3F$ 、 $CCl_2F_2$ 、 $CF_4$ 、 $C_2Cl_6$ 、 $C_2Cl_4F_2$ 、 $C_2Cl_2F_4$ などのことである。ここで例えば分解すべきハロゲン化有機化合物が単一種の $CCl_4$ であるときには分解以前より原料中に弗素原子や臭素原子は含まれていないので、判定基準としては例えば $CCl_4$ などの弗素原子と臭素原子を含まない分子を少なくとも一以上用いる必要がある。同様に分解すべきハロゲン化有機化合物が例えば単一種の $CF_4$ であるときは分解以前より原料中に塩素原子や臭素原子は含まれていないので、

判定基準としては例えば $CF_4$ などの塩素原子と臭素原子を含んでいない分子を少なくとも一以上用いる必要がある。したがって、頻繁に分解すべきハロゲン化有機化合物を替えるときに同一の判定基準を用いるとしたら、少なくとも弗素及び臭素原子を含まない分子と塩素及び臭素原子を含まない分子との三以上を判定基準に用いる必要がある。可能であるならば判定基準に用いる分子の種類は多いことが好ましい。

一方、もし分子状ハロゲンガスが検出されるときには条件2が満たされていないので条件2式の右辺を増加させるか条件2式の左辺を減少させる。すなわち、原料に含まれる水素の割合を増加するとは、信号回路(39)を通して、水素のフローコントローラー(27)に信号を与え水素の供給速度を増加させるか、酸素のフローコントローラー(28)に信号を与え酸素の供給速度を減少させることである。さらには、処理すべきハロゲン化有機化合物が第二の場合にはハロゲン化有機化合物のフロー

コントローラー(30)に信号を与えハロゲン化有機化合物の供給速度を減少させることも有効である。

条件2の判定基準に用いられる分子状ハロゲンガスとは、 $Cl_2$ 、 $F_2$ 、 $Br_2$ などのことである。さらには $ClF$ などの複合分子も判定基準として可能である。頻繁に分解すべきハロゲン化有機化合物を替えるときに同一の判定基準を用いるとしたら、少なくとも $Cl_2$ 、 $F_2$ 、 $Br_2$ の三以上を判定基準に用いることが望ましい。可能であるならば判定基準に用いる分子の種類は多いことが好ましい。

排ガスのサンプリング位置は応答速度を高めるためプラズマに近いことが望ましいがプラズマ尾炎部では非常に高温であるためまだ反応が完結していないので避けることが望ましい。逆にパブリック槽(35)出口でサンプリングする場合には応答速度が遅れる。

第二の発明で用いる装置では必ずしも全ての原料供給装置にフローコントローラーを備える必要が無い。この1例を第4図に示す。第4図ではプラズマトーチ(33)として水プラズマトーチを用い

ている。水プラズマトーチでは液体状の水をプラズマトーチに供給し供給された水の一部はプラズマ化されるが残りはプラズマトーチを冷却し水循環ポンプ(48)に回収される。このときプラズマに供給される水の量は入り側のフロームーター(46)と出側のフロームーター(47)の差として知ることは出来るが制御することはできない。しかし水素ガスのフローコントローラー(27)及び酸素のフローコントローラー(28)を備えてあれば第二の発明で示される制御は可能である。この組合せ以外にも酸素のフローコントローラー(28)及びハロゲン化有機化合物のフローコントローラー(30)を組み合わせることなどで酸素の割合を増加させたり、水素の割合を増加させたりすることは可能である。

以下に本発明の実施例を示す。

#### (実施例1)

第1図に示された装置を用いてハロゲン化有機化合物のプラズマ分解を行なった。プラズマトーチ(33)として高周波プラズマトーチを用いた。周波数は4 MHzである。高周波プラズマトーチによ



リアルゴンプラズマを発生しプラズマ中に原料を供給し、10分間熱回収が安定するのを待ち、供給開始から10分経過後と1時間経過後に熱量を測定した。高周波電源に供給した電力は70kVであり、プラズマ下流部に設置された熱回収装置では10分経過後に18kV回収された。1時間後の熱回収量から熱回収低下率(R)を求めた。被分解物がCCl<sub>4</sub>Fである場合の原料の比率と1時間後の熱回収低下率の関係を第1表に示す。ここで熱回収低下率(R)は以下の式で定義される。

$$\text{熱回収低下率: } R(\%) = \frac{(18 - 1 \text{ 時間後の熱回収量}) \times 100}{18}$$

第1表

1分当り供給する原料(モル)				2X <sub>C</sub>	X <sub>O</sub>	2(X <sub>O</sub> -2X <sub>C</sub> )+X <sub>CCl<sub>4</sub></sub> +X <sub>F</sub>	X <sub>H</sub>	R(%)	条件1	条件2
ハロゲン化有機化合物	水素気(水)	水素分子	酸素分子							
0.022	0.044	0	0	0.044	0.044	0.088	0.088	1.2	×	×
0.022	0.055	0	0	0.044	0.055	0.110	0.110	0.0	○	×
0.022	0.066	0	0	0.044	0.066	0.132	0.132	0.0	○	×
0.022	0	0.088	0	0.044	0	0.088	0.188	6.9	×	○
0.022	0	0.132	0	0.044	0	0.088	0.264	0.5	×	○
0.022	0	0	0.022	0.044	0.044	0.088	0	0.2	×	×
0.022	0	0	0.044	0.044	0.088	0.176	0	0.0	○	×
0.022	0	0.066	0.033	0.044	0.066	0.132	0.132	0.0	○	×
0.022	0.066	0	0.001	0.044	0.066	0.134	0.132	0.0	○	×
0.022	0.066	0	0.005	0.044	0.078	0.150	0.132	0.0	○	×
0.022	0.066	0.001	0	0.044	0.066	0.132	0.134	0.0	○	○
0.022	0.066	0.050	0	0.044	0.066	0.132	0.252	0.0	○	○
0.022	0.022	0.045	0.022	0.044	0.066	0.132	0.134	0.0	○	○
0.022	0	0.067	0.033	0.044	0.066	0.132	0.134	0.0	○	○

原料の1分当りの供給量および熱回収低下率。但し被処理物はCCl<sub>4</sub>F。なお、○は条件を満たすことを示し、×は条件を満たさないことを示す。

第1表から熱回収低下率(R)が0になるためには、条件1を満たす必要があることが分かる。なお、条件1を満たしていないときには、 $CCl_4$ 、 $CCl_2F_2$ 、 $CCl_2F_4$ 、 $CF_4$ 、 $C_2Cl_4$ 、 $C_2Cl_2F_2$ 、 $C_2Cl_2F_4$ などが排ガス中に検知されたが、条件1を満たすときには検知されなかった。被処理物として $C_2Cl_4$ 、 $F_2$ 、 $CCl_2F_2$ 、 $C_2HCl_3$ 、 $CCl_4$ を用いたときも同様に条件を満たさないときには熱回収率は低下した。

さらにバブリング槽通過後のガスを分析し条件2を満たさないときには時刻の経過とともに塩素ガスが吸収されなくなることが明らかとなった。逆に、条件1及び条件2を同時に満たされるとき長時間運転できた。特にバブリング槽通過後のガス中に分子状のハロゲンガスが無い場合吸着塔は必要とされなかった。

#### (実施例2)

第1図で示される装置を用いてハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理を行なった。プラズマトーチ(33)として直流プラズマ装置を用いた。プラズマトーチは市販の相対用直流プラズマトーチ

である。アルゴンプラズマを発生させた後、溶射粉体供給用ノズルから水蒸気、水素または酸素を供給し直流電力を40kVとしてからハロゲン化有機化合物を該ノズルから供給した。このとき供給開始から10分経過後と1時間経過後に交換された熱量を測定した。10分経過後には熱回収装置では14kV回収された。1時間後の熱回収低下率(R)を求めた。直流プラズマを用いた場合でも条件1を満たしていれば熱回収量から熱回収低下率(R)は0となった。

また条件2を満たしていないときには運転時刻の経過とともにバブリング槽下流で分子状ハロゲン化ガスが検出されるようになった。しかし条件2を満たしているときには分子状ハロゲンガスが検出されることはなかった。

#### (実施例3)

第2図に示される装置を用いてハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理を行なった。プラズマトーチ(33)としては高周波プラズマトーチを用いハロゲン化有機化合物の重合体の分解を行なった。

このとき重合体をプラズマに供給するために平均粒径 $5\mu m$ まで粉碎し、粉碎粉を粉末供給装置で供給した。アルゴンと水蒸気でプラズマを発生し重合体粉末を供給速度 $3g/分$ で供給した。水蒸気の供給速度が低く条件1を満たされないときにはハロゲン化有機化合物が排ガス中に観測された条件1を満たすときには排ガス中にハロゲン化有機化合物は観測されなかった。

また条件2を満たしていないときには運転時刻の経過とともにバブリング槽下流で分子状ハロゲンガスが検出されるようになった。しかし条件2を満たしているときには分子状ハロゲンガスが検出されることはなかった。

#### (実施例4)

第3図に示される装置を用いてハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理を行なった。被分解物として $CCl_2F_2$ と $CHCl_3$ の1:1の混合物を用いた。

まず質量分析器(44)による分析機能を用いず第1図に示されるように用いた。このとき混合比率が1:1を仮定して条件1及び条件2を満たすよ

うに水素及び酸素を供給した。運転初期には排ガス中に再結合したハロゲン化有機化合物は検出されなかった分子状ハロゲンガスが検出されたが、時間の経過とともにハロゲン化有機化合物および分子状ハロゲンガスは検出されなくなった。この原因を調べるため被処理物の供給系統配管でサンプリングし質量分析を行なったところ運転初期に $CCl_2F_2$ の濃度が高く次第に $CHCl_3$ の濃度が高くなった。すなわち蒸気圧の高い $CCl_2F_2$ が初期に供給されその後蒸気圧の低い $CHCl_3$ が供給されるためマスフローメーターで制御しても混合比は時間とともに変化することが明かとなった。

そこで排ガスを質量分析器(44)で常時分析しフィードバック機能を働かせて分解を行なった。1時間連続運転を行なったが排気ガス中にハロゲン化有機化合物は観測されなかった。また分子状ハロゲンガスも同様であった。

さらに $CCl_2F_2$ 、 $C_2Cl_2F_2$ 、 $CCl_2F_4$ 、 $C_2HCl_3$ 及び $CCl_4$ を適当に混合したものを分解した。このときも質量分析器からのフィードバックをかけること

により連続運転を行なっても排ガス中に検出されるハロゲン化有機化合物はなかった。また同様に分子状ハロゲンガスも検出されなかった。

(実施例5)

第4図に示される装置を用いてハロゲン化有機化合物の分解処理を行なった。ここではプラズマトーチ(33)にチェコスロバキアで開発された放射用水プラズマトーチを用いた。水プラズマを発生させた後、放射粉体供給用ノズルから水を供給し直流電力を170kVとしてからハロゲン化有機化合物を該ノズルから供給した。このとき供給開始から10分経過後と1時間経過後に交換された熱量を測定した。10分経過後には、プラズマ下流部に設置された熱回収装置では35kV回収された。この場合には第1図、第2図、第3図の装置で用いられている水蒸気発生器(24)を用いないため全体としてのエネルギー効率が優れていた。

(発明の効果)

以上述べたように本発明によれば、プラズマ処理後のガスを急冷せずかつハロゲン化有機化合物

の再結合を防止しながら高濃度の排ガスを熱回収装置に導き、熱回収装置の効率を低下させないために熱回収装置にすす状の付着物の付着を防止し、プラズマ分解プロセスに於て安定に熱回収を行なうことが可能となった。

さらに本発明により分子状ハロゲンの生成を防止し塩化水素、弗化水素や臭化水素などの親水性の分子として生成させバブリング槽にて効率的に除去することが可能となった。

以上によりハロゲン化有機化合物のプラズマ分解処理プロセスを工業的に実施することが可能となり、産業上の発展に貢献するところをわめて大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で用いた装置の概略図である。  
第2図は実施例3で用いた装置の概略図である。  
第3図は実施例4で用いた装置の概略図である。  
第4図は実施例5で用いた装置の概略図である。  
第5図は若林らが用いた装置の概略図である。  
これらの図面の中で数字で示されている装置は

以下ものである。

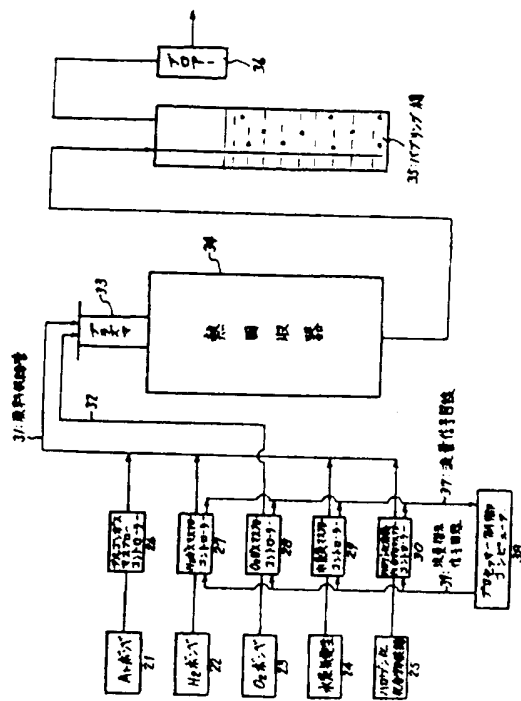
1: アルゴンガス流量コントローラー、2: 水素ガスまたは酸素ガスの流量コントローラー、3: 水蒸気キャリアガス流量コントローラー、4: ハロゲン化有機化合物キャリアガス流量コントローラー、5: 水蒸気発生器、6: ハロゲン化有機化合物供給装置、7: 流量計、8: プラズマ発生器、9: 冷却装置、10: 集塵機、11: バブリング槽、12: 吸着装置、13: ブローア、21: アルゴンポンベ、22: 水素ポンベ、23: 酸素ポンベ、24: 水蒸気発生器、25: ハロゲン化有機化合物供給装置、26: アルゴンガスマスフローコントローラー、27: 水素ガスマスフローコントローラー、28: 酸素ガスマスフローコントローラー、29: 水蒸気マスフローコントローラー、30: ハロゲン化有機化合物マスフローコントローラー、31: 原料供給管、32: 原料供給管、33: プラズマトーチ、34: 熱回収装置、35: バブリング槽、36: ブローア、37: 流量信号四線、38: プロセス制御コンピューター、39: 流量指示信号四線、40: 粉末キャリアガスマスフ

ローコントローラー、41: 粉末供給装置、42: 粉末供給配管、43: 排ガスサンプリング管、44: 質量分析装置、45: 質量分析信号四線、46: トーチ供給水流量計、47: トーチ戻り水流量計、48: 水循環装置、49: 水補給

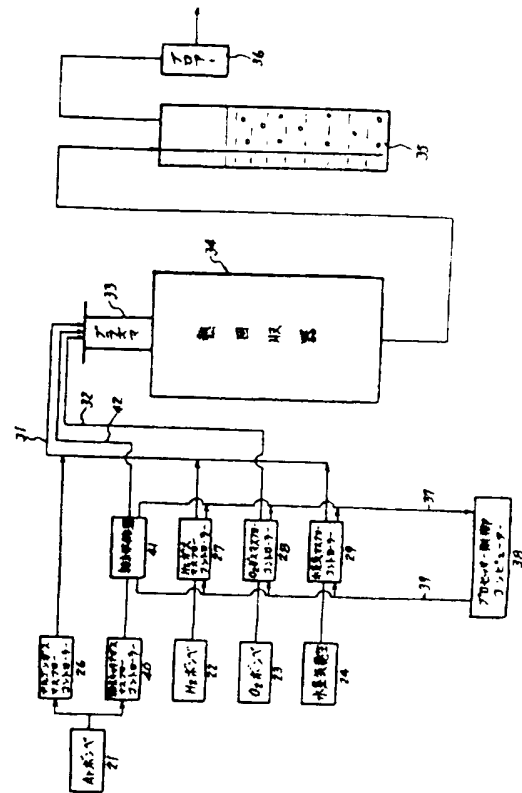
代理人 井理士 吉 島 幸



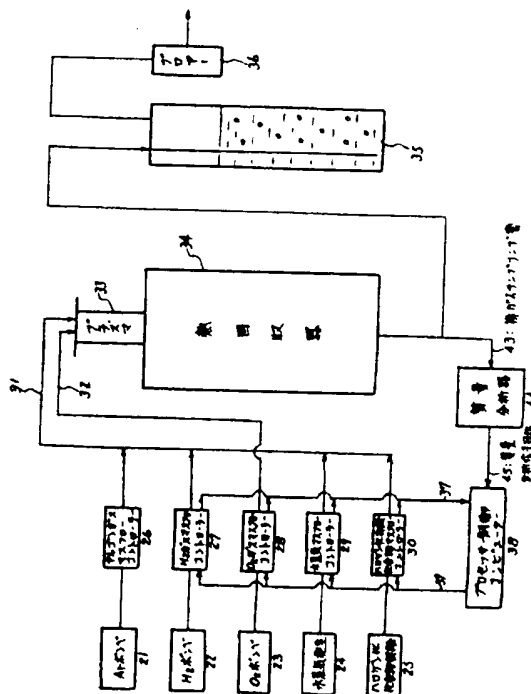
第 1 図



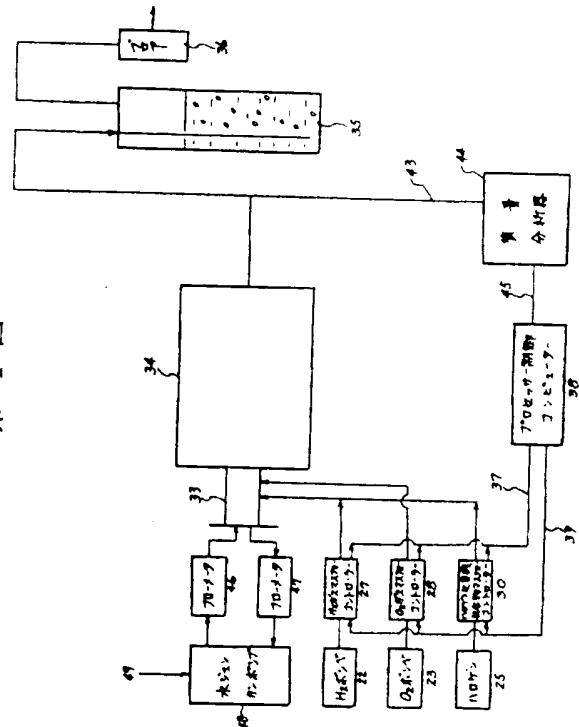
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

